



TITLE:

リグニンの利用に関する研究(第1報): リグニン・フェノール・ホルムアルデヒド反応液について: 硬化性に関する一考察

AUTHOR(S):

南, 正院; 満久, 崇麿

---

CITATION:

南, 正院 ...[et al]. リグニンの利用に関する研究(第1報): リグニン・フェノール・ホルムアルデヒド反応液について: 硬化性に関する一考察. 木材研究: 京都大学木材研究所報告 1967, 40: 1-17

ISSUE DATE:

1967-03

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/53004>

RIGHT:

## リグニンの利用に関する研究 (第1報)

リグニン・フェノール・ホルムアルデヒド反応液について  
— 硬化性に関する一考察 —

南 正 院\* 満 久 崇 磨\*

Chonwon NAM and Takamaro MAKU : Studies on the Utilization of Lignin (1). Properties of Resin made from Lignin, Phenol and Formaldehyde

### はじめに

紙、パルプ工業において、大量に副生するリグニンは、ほとんど利用されることなく棄てられているが、ソーダ回収のために焙焼されているが、近年、廃液による河川汚染などの環境衛生上の問題とも関連して、その処理法、さらには利用法の開発が強く要請されている。本研究では、リグニンがフェノール性物質の縮合体であることから、これをフェノール・ホルムアルデヒド樹脂のフェノール源として活用すれば、従来よりも経済的な耐水性接着剤が得られるのではないかと考え、その基礎的な問題として、リグニンが、フェノールやホルムアルデヒドと反応して、どのような性質の反応物を生成するかを検討した。この種の研究成果としては、すでに、製品化されているものがあり<sup>1)</sup>、また a) : フェノールとリグニンとの反応<sup>2)3)</sup>、b) : リグニンとホルムアルデヒドの反応<sup>4)5)</sup>、c) : a) による反応物とホルムアルデヒドとの反応<sup>6)7)</sup> および、それら反応物の物性<sup>8)</sup> について、多数の報告、特許、著書がある。しかしながら、フェノール、ホルムアルデヒドおよびリグニンからなる反応生成物の硬化性を問題にした研究はまだ多くはない。われわれは、リグニンの樹脂化を試みるにあたり、手はじめに、クラフトリグニン (チオリグニン) の反応性を検討するため、数種の異なる組成からなるフェノール・ホルムアルデヒド樹脂を合成し、これにリグニン溶液を加えて増量した混合液、または、フェノール、リグニンおよびホルムアルデヒドを種々の量比で反応させて得た反応液を加熱硬化させ、これら硬化物の収率および抽出試験の結果から、反応物の硬化度を検討した。

この実験にあたり、御助言、御協力をいただいた当研究所木材化学部門の北尾弘一郎教授、佐藤惺講師、大阪府立工業奨励館の浜田良三氏、研究室の諸氏ならびにトーパーリンを御寄贈いただいた東洋パルプ K K に感謝の意を表する。

### 実 験

#### 1. 測定項目

後述の反応液について、適宜、以下に述べる項目について測定した。

\* 木質材料部門 (Division of Composite Wood)

1-1. 粘 度

キャノソーフェンスケ粘度計を用いて、恒温水槽中で測定した。

1-2. pH 値

日立製作所製ガラス電極法 pH メーターを用いて測定した。

1-3. 酸沈殿物

(i) 酸沈殿物収量

反応液 2ml をとり、300ml の水中に投じて、攪拌しながら 5% 硫酸を滴下し、pH 1.5 に調整して、生じた沈殿を汙別し、汙液が硫酸滴下により、もはや沈殿を生成しないことを確認した後、汉過残渣を恒量に達するまで減圧乾燥し、反応液に対する重量百分比を求めた。

(ii) メトキシ基の定量

上記酸沈殿物について、ピリジン法によりメトキシ基の定量を行なった。

1-4. 加熱硬化物収量

反応液 2ml を 50ml 容ビーカーに（あるいは反応液 20ml を 300ml 容ビーカーに）とり重量を測定し、恒温器中に 140°C で 3 時間加熱して硬化させ、反応液重量に対する加熱硬化物重量の百分比を求めた。

1-5. 加熱硬化物の抽出試験

前記の加熱硬化物を鉄製の乳鉢で粉碎し、80~100 メッシュのものについて次の抽出試験を行なった。

(i) 熱水抽出

粉碎試料 0.5 g を 300ml 容三角フラスコにとり、純水 100ml を加えて、よく振り混ぜた後、12 時間静置し、ついで沸とう水浴上で冷却管を付して浸出量が恒量に達するまで（約 6 時間）浸出した。1G3 グラスフィルターで汉別して、残渣を熱水で洗浄後、乾燥、秤量し、次式から抽出率を求めた。

$$\text{抽出率} = \left( \frac{\text{試料(g)} - \text{抽出残渣(g)}}{\text{試料(g)}} \right) \times 100(\%)$$

(ii) メタノール抽出

粉碎試料 0.5 g をソックスレー用 G 3 グラスフィルターにとり、ソックスレー抽出器で、メタノール 100ml を用い温浴上で 8 時間抽出し、熱水抽出のばあいと同様に抽出率を求めた。

(iii) アセトン抽出

メタノール抽出のばあいと同様に粉碎試料 0.5 g からソックスレー抽出器を用いて、アセトンで抽出し、抽出率を求めた。

1-6. 接着力試験

後述する 3 成分反応液および混合液を、ロータリーエバポレーターを用いて固形分 50% となるように濃縮調製し、マカバロータリー単板 (1.5mm 厚) に塗布して、繊維方向が平行な 2 プライの積層板を作った。接着条件と試験方法は次の通りである。

(i) 接着条件

塗布量, 30g/30×30cm<sup>2</sup>

圧締圧, 10kg/cm<sup>2</sup>

圧縮温度，140°C

圧縮時間，6 min

(ii) 試験片および試験方法

積層された板から，Fig. 1-a に示す2つの切り込みをもった引張せん断型の試験片を切り出した。この両端に引張力をかけると試験片の切り込み底に不都合な曲げモーメントが生ずるから，これを避けるために Fig. 1-b に示すように2個を対称に合わせて，この曲げモーメントを相殺し引張せん断試験を行なった（常態接着力試験では，荷重が大きくなるので，この合わせた部分が開かないように，酢酸ビニル接着剤で軽く接着した）。

常態接着力試験は，熱圧成板後，少なくとも1週間以上室内に静置し，ほぼ気乾状態で行ない，耐水接着力試験は，沸とう水中に3時間浸漬後，冷水中で冷却し，濡れたままの状態で行なった。なお，接着力は次の式にもとづいて算出した。

$$f = \frac{P}{2A} \text{ (kg/cm}^2\text{)}$$

$f$  ; 接着力

$P$  ; 荷重 (kg)

$A$  ; 試験片の一つの接着面積

2. 反応液の調製

フェノール（以下  $P$  で表わす）は市販特級品，ホルムアルデヒドは37%水溶液であるホルマリン（以下  $F$  で表わす），リグニンは Table 1 に示す東洋パルプ株式会社製のトーパリン  $P$  を用いて以下に述べる反応液を調製した。

Table 1 Properties of thioglignin (Topalin P)

	Properties
colour	brown
pH value	4.2 (25% slurry)
ash	0.36%
lignin	not less than 95%
average M. W.	730
methoxyl	13.64%
sulfur	1.13%

Quoted from catalogue of Topalin P

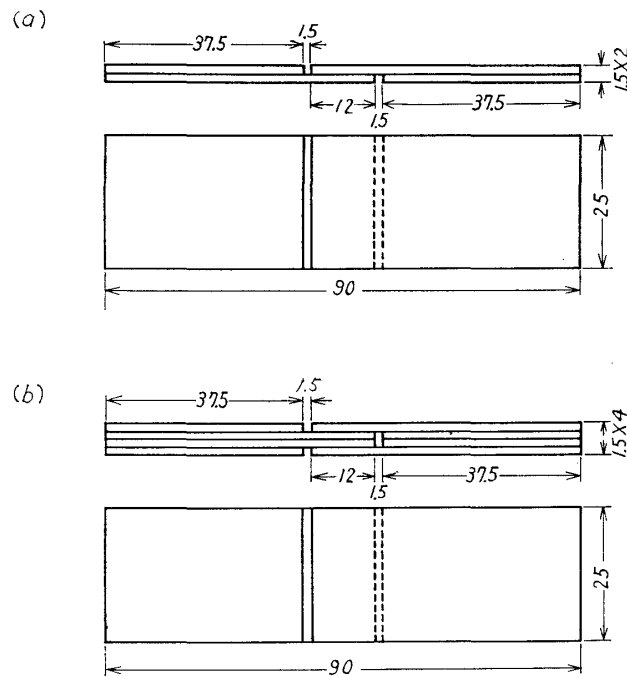


Fig. 1 Specimen for glue shear test

ここにあげたトーパリン  $P$ （以下  $L$  で表わす）は，アカマツを硫酸塩法で蒸解して得たパルプ廃液に酸を加えて沈殿を得，さらに酸で洗って精製したもので，水および酸に不溶でアルカリや有機極性溶媒に可溶である。使用にあたっては，5%硫酸中で3時間攪拌し，汙別後，純水で洗浄して，70°C 恒温器中で乾燥し，これを2%水酸化ナトリウムで15%濃度となるよう調製した。触媒としては，

特級水酸化ナトリウムを20%水溶液として用いた。

2-1. リグニン および ホルマリンからなる反応液

(i) *LF* 反応液

前述の15% *L* 溶液と *F* を Table 2 に示す量比で三口セパラブルフラスコにとり、冷却管を付して攪拌しながら、80°C の浴上で加熱し、所定の時間毎にすばやく 15ml づつを取り出した。

(ii) *L* 加熱液

*LF* 反応液との比較のため、15% *L* 溶液のみで上記と同様のことを行なつた。

2-2. フェノールホルマリン反応液とリグニン溶液の混合液

Table 3-1 Chemicals used in synthesis of phenol formaldehyde resin (*PF*)\*

Resin	phenol (g)	37% formalin (g)	20% NaOH (g)
<i>PF</i> <sub>1.0</sub> **	94.1	81.1	5.0
<i>PF</i> <sub>1.5</sub>	94.1	121.7	7.5
<i>PF</i> <sub>2.0</sub>	94.1	162.2	10.0
<i>PF</i> <sub>2.5</sub>	94.1	202.8	12.5
<i>PF</i> <sub>3.0</sub>	94.1	243.3	15.0

\* Reacted at 80°C for 2hrs

\*\* Subscript denotes mol ratio of formaldehyde to phenol

し *L* が所定の量比となるように *L* 溶液を添加し、これらを *PF*:*L* とした (Table 3-2)。

2-3. フェノール、リグニンおよびホルマリンからなる反応液  
*P*, *L* および *F* からなる樹脂の合成法として、(イ) *P* と *F* の反応物 (*PF*) に *L* を加えて、さらに反応させる (以下 *PF-L* と表わす), (ロ) *P* と *L* の反応物 (以下 *PL* と表わす) に *F* を加えて、さらに反応させる (以下 *PL-F* と表わす), (ハ) *L* と *F* の反応物 (以下 *LF* と表わす) に *P* を加えて、さらに反応させる (以下 *LF-P* と表わす), (ニ) *P*, *L* および *F* を

Table 2 Chemicals used in reaction of lignin and formaldehyde (*LF*)\*

	37% formalin (g)	15% lignin** (g)
<i>LF</i>	38.8	200
<i>L</i>	—	200

\* Reacted at 80°C.

\*\* Dissolved in 2% sodium hydroxide

(i) *PF* 反応液

Table 3-1 に示す成分比を用いて、5種の *PF* 反応液を調製した。すなわち、三口フラスコに、*P*, *F* および水酸化ナトリウム水溶液をとり、混合して、80°C の浴上で攪拌しながら2時間反応させ、冷却したものを *PF* とした。

(ii) *PF* と *L* 溶液の混合液 (*PF*:*L*)

上記の *PF* に、*PF* 中の *P* 量に対

Table 3-2 Composition of *PF*:*L* resin\*

Group	<i>PF</i> : <i>L</i>	<i>PF</i> (g)	15% lignin (g)
1	<i>PF</i> <sub>1.0</sub> : <i>L</i> <sub>0</sub> **	90.1	0.0
	<i>PF</i> <sub>1.0</sub> : <i>L</i> <sub>0.5</sub>	"	155.2
	<i>PF</i> <sub>1.0</sub> : <i>L</i> <sub>1.0</sub>	"	310.4
	<i>PF</i> <sub>1.0</sub> : <i>L</i> <sub>1.5</sub>	"	465.6
	<i>PF</i> <sub>1.0</sub> : <i>L</i> <sub>2.0</sub>	"	620.8
2	<i>PF</i> <sub>1.5</sub> : <i>L</i> <sub>0</sub>	111.8	0.0
	<i>PF</i> <sub>1.5</sub> : <i>L</i> <sub>0.5</sub>	"	155.2
	<i>PF</i> <sub>1.5</sub> : <i>L</i> <sub>1.0</sub>	"	310.4
	<i>PF</i> <sub>1.5</sub> : <i>L</i> <sub>1.5</sub>	"	465.6
	<i>PF</i> <sub>1.5</sub> : <i>L</i> <sub>2.0</sub>	"	620.8
3	<i>PF</i> <sub>2.0</sub> : <i>L</i> <sub>0</sub>	133.2	0.0
	<i>PF</i> <sub>2.0</sub> : <i>L</i> <sub>0.5</sub>	"	155.2
	<i>PF</i> <sub>2.0</sub> : <i>L</i> <sub>1.0</sub>	"	310.4
	<i>PF</i> <sub>2.0</sub> : <i>L</i> <sub>1.5</sub>	"	465.5
	<i>PF</i> <sub>2.0</sub> : <i>L</i> <sub>2.0</sub>	"	620.8

同時に反応させる（以下 *PLF* と表わす），の4方法を採用した。

〔a〕

(i) *PF-L* 反応液

Table 4-1 に示す成分比で，まず，*PF*の合成を前述と同様にして80°Cで1時間おこない，冷却することなく *L* 溶液を加えて，ひきつづき80°C で1時間（計2時間）反応させた。Table 4-1 からわかるように，反応比から考えて，大部分のものが最初の *PF* 反応の段階で *F* 過剰の条件である。

4	$PF_{2.5}:L_0$	154.5	0.0
	$PF_{2.5}:L_{0.5}$	"	155.2
	$PF_{2.5}:L_{1.0}$	"	310.4
	$PF_{2.5}:L_{1.5}$	"	465.6
	$PF_{2.5}:L_{2.0}$	"	620.8
5	$PF_{3.0}:L_0$	176.2	0.0
	$PF_{3.0}:L_{0.5}$	"	155.2
	$PF_{3.0}:L_{1.0}$	"	310.4
	$PF_{3.0}:L_{1.5}$	"	465.6
	$PF_{3.0}:L_{2.0}$	"	620.8

\* ; *PF* : *L* resin is mixture of *PF* resin (table 3-1) and lignin solution

\*\* ; Subscript denotes weight ratio of lignin to phenol

Table 4-1 Chemicals used in synthesis of phenol formaldehyde-lignin resin (*PF-L* resin)\*

Group	<i>PF-L</i>	phenol (g)	37% formalin (g)	20% NaOH (g)	15% lignin (g)	<i>F/P</i> **	<i>L/P</i> ***
1	A <sub>1</sub>	94.1	81.1	5	0.0	4/4	0/4
	B <sub>1</sub>	70.6	"	"	156.7	4/3	1/3
	C <sub>1</sub>	47.0	"	"	313.4	4/2	2/2
	D <sub>1</sub>	23.5	"	"	470.7	4/1	3/1
2	A <sub>2</sub>	94.1	162.2	10	0.0	8/4	0/4
	B <sub>2</sub>	70.6	"	"	156.7	8/3	1/3
	C <sub>2</sub>	47.0	"	"	313.4	8/2	2/2
	D <sub>2</sub>	23.5	"	"	470.7	8/1	3/1
3	A <sub>3</sub>	94.1	243.3	15	0.0	12/4	0/4
	B <sub>3</sub>	70.6	"	"	156.7	12/3	1/3
	C <sub>3</sub>	47.0	"	"	313.4	12/2	2/2
	D <sub>3</sub>	23.5	"	"	470.7	12/1	3/1

\* Kept at 80°C for 1 hr for the reaction of *PF* and *L*, after keeping at 80°C for 1 hr for reaction of *P* and *F*.

\*\* ; Mol ratio of formaldehyde to phenol

\*\*\* ; Weight ratio of lignin to phenol

(ii) *PL-F* 反応液

Table 4-1 のグループ2と同じ量比を用いて，*P* と *L* を 80°C で1時間加熱し，*F* と水酸化ナトリウムを加えて，1時間反応させた (Table 4-2)。

(iii) *PLF* 反応液

Table 4-1 のグループ2と同じ量比を用いて *P*, *L*, *F* および水酸化ナトリウムを混合し，前記と同様に2時間反応させた。

なお，これら〔a〕の加熱硬化では，反応液 20ml を用いた。

Table 4-2 Chemicals used in synthesis of phenol·lignin-formaldehyde resin (*PL-F* resin)\*

Group	<i>PL-F</i>	phenol (g)	15% lignin (g)	37% formalin (g)	20% NaOH (g)	<i>F/P</i>	<i>L/P</i>
2'	<i>A</i> <sub>2</sub> '	94.1	0.0	162.2	10.0	8/4	0/4
	<i>B</i> <sub>2</sub> '	70.6	156.7	"	"	8/3	1/3
	<i>C</i> <sub>2</sub> '	47.0	313.4	"	"	8/2	2/2
	<i>D</i> <sub>2</sub> '	23.5	470.7	"	"	8/1	3/1

\* Kept at 80°C for 1 hr for the reaction of *PL* and *F*, after keeping at 80°C for 1 hr for reaction of *P* and *L*

Table 4-3 Chemicals used in synthesis of phenol·lignin-formaldehyde resin (*PLF* resin)\*

Group	<i>PLF</i>	phenol (g)	15% lignin (g)	37% formalin (g)	20% NaOH (g)	<i>F/P</i>	<i>L/P</i>
2''	<i>A</i> <sub>2</sub> ''	94.1	0.0	162.2	10.0	8/4	0/4
	<i>B</i> <sub>2</sub> ''	70.6	156.7	"	"	8/3	1/3
	<i>C</i> <sub>2</sub> ''	47.0	313.4	"	"	8/2	2/2
	<i>D</i> <sub>2</sub> ''	23.5	470.7	"	"	8/1	3/1

\* Reacted at 80°C for 2 hrs

Table 5 Chemicals used in synthesis of resin

Resin	phenol (g)	37% formalin (g)	20% NaOH (g)	15% lignin (g)
<i>PF</i> <sub>1.0</sub> - <i>L</i> <sub>1</sub> *	94.1	81.1	5.0	627.3
<i>PF</i> <sub>1.5</sub> - <i>L</i> <sub>1</sub>	"	121.5	7.5	"
<i>PF</i> <sub>2.0</sub> - <i>L</i> <sub>1</sub>	"	162.2	10.0	"
<i>PF</i> <sub>2.5</sub> - <i>L</i> <sub>1</sub>	"	202.6	12.5	"
<i>PL</i> <sub>1</sub> - <i>F</i> <sub>1.0</sub> *	94.1	81.1	5.0	627.3
<i>PL</i> <sub>1</sub> - <i>F</i> <sub>1.5</sub>	"	121.5	7.5	"
<i>PL</i> <sub>1</sub> - <i>F</i> <sub>2.0</sub>	"	162.2	10.0	"
<i>PL</i> <sub>1</sub> - <i>F</i> <sub>2.5</sub>	"	202.6	12.5	"
<i>L</i> <sub>1</sub> <i>F</i> <sub>1.0</sub> - <i>P</i> **	94.1	81.1	5.0	627.3
<i>L</i> <sub>1</sub> <i>F</i> <sub>1.5</sub> - <i>P</i>	"	121.5	7.5	"
<i>L</i> <sub>1</sub> <i>F</i> <sub>2.0</sub> - <i>P</i>	"	162.2	10.0	"
<i>L</i> <sub>1</sub> <i>F</i> <sub>2.5</sub> - <i>P</i>	"	202.6	12.5	"
<i>PL</i> <sub>1</sub> <i>F</i> <sub>1.0</sub> *	94.1	81.1	5.0	627.3
<i>PL</i> <sub>1</sub> <i>F</i> <sub>1.5</sub>	"	121.5	7.5	"
<i>PL</i> <sub>1</sub> <i>F</i> <sub>2.0</sub>	"	162.2	10.0	"
<i>PL</i> <sub>1</sub> <i>F</i> <sub>2.5</sub>	"	202.6	12.5	"

\* Reacted at 80°C (ref. table 4)

\*\* Kept at 80°C for 1 hr for the reaction of *LF* and *P*, after keeping at 80°C for 1 hr for reaction of *L* and *F*

〔b〕

3成分反応液について、 $P$  と  $L$  とを等量づつ用いたばあいにつき検討を加えるため、Table 5 に示す混合比で反応液を調製した。ここで、 $LF-P$  は、 $L$  と  $F$  を  $80^{\circ}\text{C}$  で一時間反応させ、 $P$  を加えてさらに1時間反応させたものである。

### 実験結果および考察

#### 1. 2成分反応液

Table 2 に示した反応液の粘度、酸沈殿物量および加熱硬化物の収率を Table 6 をに示す。

Table 6 Properties of  $LF$  and  $L$ <sup>(1)</sup>

Reaction time (min)	Viscosity <sup>(2)</sup>		pH value <sup>(3)</sup>	Yields of precipitate <sup>(4)</sup>			Solid matter by heating <sup>(5)</sup>	
	$LF^*$	$L^{**}$		$LF$ (%)	Methoxyl in ppt of $LF$ (%)	$L$ (%)	$LF$ (%)	$L$ (%)
0	1.00	1.00	11.18	12.5	—	14.9	14.7	16.2
10	0.98	1.00	11.00	—	—	—	14.9	—
20	1.17	1.00	10.85	12.7	13.4	—	15.0	—
30	1.20	1.00	10.65	12.8	—	14.9	14.9	16.3
45	1.30	1.00	10.51	12.9	13.4	—	15.0	—
60	1.64	1.00	10.40	13.1	—	14.9	15.0	16.4
75	2.45	1.01	10.24	13.1	13.1	—	15.0	—
90	4.35	1.01	10.10	13.1	—	14.9	15.0	16.4
120	—	1.02	10.00	13.3	12.9	15.0	15.0	16.5

(1) Ref. table 2

(2) Ratio of viscosity in each reaction time to viscosity in reaction time zero with Cannon-Fenske viscometer

\* at  $30^{\circ}\text{C}$ , \*\* at  $25^{\circ}\text{C}$

(3) At  $12^{\circ}\text{C}$

(4) At pH 1.5, adjusted with 5% sulfuric acid

(5) At  $140^{\circ}\text{C}$ , for 3 hrs in oven

#### 1-1. 粘度

$L$  反応物の利用、特に、その接着剤としての利用にあたっては、まず、反応液の粘度、溶解性が問題となる。たとえば、パーティクル・ボードの結合剤として用いるときは、主として噴霧塗布するため、粘度の低いことが必要条件であり同時に、一定以上の濃度が要求されるから、溶解性も大きくなくてはならない。實際上、 $P$ 、 $L$  および  $F$  から、熱硬化性の樹脂を作るとき、 $P$ 、 $F$ 、 $L$  をどのような配合にするかは大きな問題で、 $L$  を多くしようとすればその溶解のため多くのアルカリを必要とし、さらに、そのときはアルカリによる  $F$  の消費も多くなる。したがって、樹脂の生成とは関係のない  $F$  を余分に消費することとなる。Table 2 に示した  $LF$  反応液では、反応初期にいくぶん粘度の低下が見られるが、反応時間とともに粘度は上昇し、反応時間2時間を越すと細管法では、細管への付着量が多くて測定できなくなる。 $L$  溶液のみでは、 $80^{\circ}\text{C}$  に加熱しても粘度変化が見られないことから、粘度上昇に  $F$  が関与していることは明きらかである。この原因として、 $F$  のカニッツァーロ反応および空気中の炭酸ガスとの反応等により、液の pH 値が下がる (Table 6) ため溶液  $L$  の状態が変化することが考えられる



が、*L* の高分子化も一因と推測される。八浜<sup>4)</sup>、三川<sup>5)</sup> らは分子量測定の結果、分子量 550~600 のものが 1,100~1,300 程度に増加していることを報告している。粘度については、後の *LF-P* 反応液の項でさらに言及する。

### 1-2. 酸沈殿物

*LF* 反応液の酸沈殿物量は、反応液中の *L* の占める百分比 12.6% より大きく、反応時間とともにいくぶん増加している。また、酸沈殿物中のメトキシル基は反応時間とともに減少している。これは、*L* に *L* 以外のものが結合したことによると仮定し、酸性下 (pH 1.5) では *L* は、ほぼ完全に沈殿することから、12.6% 以上の部分を、〔リグニン中に存在するカルボキシル基 (COOH) のナトリウム塩 (COONa) への変化等も考えられはするが〕、ホルムアルデヒドに由来するものとすれば、*L* に対するホルムアルデヒドの結合量は、反応時間 2 時間で 4.8% である。しかし、先の粘度の項で考えられたような高分子化は、付加反応のみからでは考えられないから、付加したホルムアルデヒドの縮合反応を仮定すると、*L* との反応に関与したホルムアルデヒドは、もつと多いと考えねばならない。三川<sup>5)</sup>は、*L* と *F* との反応において、水酸基の増加量を定量した結果、*L* が全部メチロールとして結合していると考えることができないことから、縮合反応および水酸基の増加しない *L* の側鎖への結合を推測している。

### 1-3. 加熱硬化物

加熱硬化物の収率は、*LF* 反応液および *L* 溶液の両方とも時間によつてあまり変化していない。実験の項で述べたように、加熱処理は、恒温器中で行なつていたので、熱供給は空気を媒体にしており、硬化に要する加熱時間が長いので、熱板上での短時間加熱とちがつて、*LF* では、反応度の低いものも加熱硬化処理過程で、反応度の高いものの後をたどつて、最終的には、同じ状態に達しているものと考えられる。反応液中の *L* (12.6%) と水酸化ナトリウム (1.4%) が重量減少をきたすことなく硬化物中に残ると仮定し、これらの合計 (14%) を越える部分が、(前述の如く  $\text{COOH} \rightarrow \text{COONa}$  の変化等も存在するが、)ホルムアルデヒドに由来するものと考え、その量は *L* に対し 7.9% となり、前の酸沈殿物の項で述べたよりも多くの重量増加がみられる。

## 2. 3成分反応液

### 2-1. 粘度

Table 5 に示した反応液の粘度を Table 7 の (1) 欄に示す。*LF-P*、*PLF* の粘度が高く、粘度上昇は、Table 6 の結果にも見られるように、*L* と *F* の共存時間により、大きく影響されると考えられる。また、*LF-P*、*PLF* は、粘度の経日変化が大きい。とくに、*LF-P* は、合成後数日で粘ちような沈殿物の層を生ずる。すなわち、保存性に問題があると考えられる。

### 2-2. 酸沈殿物

Table 5 に示した反応液の酸沈殿物量を Table 7 にまとめた。Table 7 の (2) 欄は、反応液重量に対する沈殿物重量の百分比、(4) 欄は、反応液中の *L* 重量に対する沈殿物重量の百分比である。反応液中の *L* は、ほぼ完全に沈殿すると考えてよいので、(4) から 100 を差し引いたものが沈殿物中に含まれている *P* および *F* の多少、すなわち *L* と直接または間接に結合している *P* やホルムアルデヒドの量と *P* とホルムアルデヒドの反応物のうち不溶化した部分の

Table 7 Properties of resin made from phenol, lignin and formaldehyde

Resin	(1) Viscosity (Centi-stokes)		(2) Precipitate (%)	(3) Methoxyl in PPt (%)	(4) (PPt/l)** ×100 (%)
	30 days*	60 days*			
<i>PF</i> <sub>1.0</sub> - <i>L</i> <sub>1</sub>	12.6	16.3	13.8	11.8	118
<i>PF</i> <sub>1.5</sub> - <i>L</i> <sub>1</sub>	8.6	9.1	16.6	9.4	149
<i>PF</i> <sub>2.0</sub> - <i>L</i> <sub>1</sub>	7.5	8.3	20.0	7.5	190
<i>PF</i> <sub>2.5</sub> - <i>L</i> <sub>1</sub>	7.0	7.4	12.7	11.3	121
<i>PL</i> <sub>1</sub> - <i>F</i> <sub>1.0</sub>	11.6	13.2	12.2	13.4	104
<i>PL</i> <sub>1</sub> - <i>F</i> <sub>1.5</sub>	9.3	11.5	12.4	12.0	110
<i>PL</i> <sub>1</sub> - <i>F</i> <sub>2.0</sub>	7.7	8.3	13.9	10.1	132
<i>PL</i> <sub>1</sub> - <i>F</i> <sub>2.5</sub>	7.1	7.4	12.0	11.7	119
<i>L</i> <sub>1</sub> <i>F</i> <sub>1.0</sub> - <i>P</i>	23.0	38.0	13.4	12.1	114
<i>L</i> <sub>1</sub> <i>F</i> <sub>1.5</sub> - <i>P</i>	18.9	32.0	13.5	11.5	122
<i>L</i> <sub>1</sub> <i>F</i> <sub>2.0</sub> - <i>P</i>	11.9	17.1	13.5	10.2	128
<i>L</i> <sub>1</sub> <i>F</i> <sub>2.5</sub> - <i>P</i>	10.3	12.4	12.0	11.6	119
<i>PL</i> <sub>1</sub> <i>F</i> <sub>1.0</sub>	17.8	21.9	13.0	12.5	111
<i>PL</i> <sub>1</sub> <i>F</i> <sub>1.5</sub>	16.5	19.4	13.0	11.9	117
<i>LP</i> <sub>1</sub> <i>F</i> <sub>2.0</sub>	14.0	17.1	13.5	11.1	129
<i>PL</i> <sub>1</sub> <i>F</i> <sub>2.5</sub>	13.6	16.4	13.5	10.5	134

(1) At 25°C with Cannon-Fenske viscometer

\* Days after synthesis of resin

(2) At pH 1.5, adjusted 5 % sulfuric acid

(3) (Methoxyl group/precipitate)×100

(4) (Precipitate/lignin)×100

\*\* From column (2) of table 8-2

量との和を表わすものである。この値の傾向は、酸沈殿物のメトキシ基の定量値からみて妥当と考えられる。各グループの間の酸沈殿物の差は、粘度のところで見られたような著しい差は認められないが、*PF-L*にいくぶん大きな値が見られ、*PL-F*では概して小さい。*PF-L*の値が大きいのは、はじめに *P* と *F* を反応させているので、他に比して多くの *PF* が沈殿していることによると考えられ、*PL-F* の値が小さいのは、アルカリ性下では *P* と *L* の結合があまり期待されないことと、*P* と *F* の共存時間が短かく *PF* の不溶物が少ないことによると考えられる。

### 2-3. 加熱硬化物

反応液重量に対する加熱硬化物の収量の百分比 *H* を Table 8-1, 8-2, 8-3 にまとめた。いま、加熱硬化過程において *P*, *L*, 水酸化ナトリウムの損失がないものと仮定し、(2) 欄に示した液中組成を *H* で割って硬化物中の各成分の推定値とすると (3) 欄に示したものとなる。ここに、*f<sub>a</sub>* は、100 から (3) 欄の *P*, *L*, 水酸化ナトリウム 3 者の和を差し引いたものである。(3) 欄の *f<sub>a</sub>* の大小は、硬化度を示す 1 つの指標と考えられるが、Table 8-2 では、この *f<sub>a</sub>* がきわめて大きく、硬化物中においてはホルムアルデヒドがメチレンに変わつていると考えられることからして異常に大きい。すなわち、*H* を計算した段階では、硬化物中にまだ反応液の水、反応

水および未反応ホルムアルデヒド等が含まれていると考えねばならず、これは、20ml もの反応液を 300ml 容ビーカー中で加熱させたことによると考えられる。一方、Table 8-1, 8-3 では、(3)欄の  $f_a$  値が小さく、中には負の値すら出てくる。これは、2ml の反応液を 50ml 容ビーカー中で加熱硬化させているので、水および未反応物の蒸散が完全に行なわれやすいことと、加熱硬化過程で  $L$ ,  $P$  および水酸化ナトリウムの損失なしと仮定したこととに起因すると考

Table 8-1 Composition of  $PF:L$  resin

Group	$PF:L$	(1) $H$ (%)	(2)				(3)				(4) $H'$ (%)	(5) $H/H'$ (%)
			phenol (%)	form- aldehyde (%)	lignin (%)	NaOH (%)	phenol* (%)	lignin* (%)	NaOH* (%)	$f_a$ (%)**		
1	$PF_{1.0}:L_0$	56.8	52.2	16.7	0	0.56	92.0	0	1.0	7.0	56.8	100.0
	$PF_{1.0}:L_{0.5}$	29.0	19.0	6.1	9.6	1.28	65.5	32.8	4.4	-2.7	31.1	93.1
	$PF_{1.0}:L_{1.0}$	23.9	11.6	3.7	11.6	1.44	48.5	48.5	6.0	-3.0	25.4	94.1
	$PF_{1.0}:L_{1.5}$	22.2	8.4	2.7	12.6	1.52	37.8	56.8	6.8	-1.4	22.9	97.0
	$PF_{1.0}:L_{2.0}$	20.2	6.6	2.1	13.1	1.56	32.7	65.0	7.7	-5.4	21.5	93.9
2	$PF_{1.5}:L_0$	52.0	42.1	20.2	0	0.67	81.1	0	1.3	17.6	52.0	100.0
	$PF_{1.5}:L_{0.5}$	30.7	17.5	8.4	8.8	1.27	57.0	28.6	4.1	10.3	31.2	98.4
	$PF_{1.5}:L_{1.0}$	23.4	11.1	5.3	11.2	1.43	47.5	47.8	6.1	-1.4	25.8	90.8
	$PF_{1.5}:L_{1.5}$	21.5	8.1	3.9	12.1	1.50	37.6	56.3	7.0	-0.9	23.2	92.6
	$PF_{1.5}:L_{2.0}$	19.5	6.4	3.0	12.7	1.54	32.7	65.1	7.9	-5.7	21.8	89.4
3	$PF_{2.0}:L_0$	49.2	35.3	22.5	0	0.75	71.8	0	1.5	26.7	49.2	100.0
	$PF_{2.0}:L_{0.5}$	29.6	16.2	10.3	8.1	1.26	54.8	27.6	4.3	13.3	31.4	94.3
	$PF_{2.0}:L_{1.0}$	24.0	10.5	6.7	10.5	1.41	43.8	43.7	5.9	6.5	26.2	91.6
	$PF_{2.0}:L_{1.5}$	21.7	7.8	4.9	11.7	1.47	36.8	54.0	6.8	2.4	23.6	91.9
	$PF_{2.0}:L_{2.0}$	20.0	6.2	4.0	12.3	1.53	31.0	61.5	7.6	-0.1	22.2	90.2
4	$PF_{2.5}:L_0$	47.1	30.5	24.3	0	0.81	64.5	0	1.7	33.8	47.1	100.0
	$PF_{2.5}:L_{0.5}$	30.0	15.1	12.0	7.6	1.25	50.3	25.2	4.2	20.4	31.6	94.9
	$PF_{2.5}:L_{1.0}$	24.5	10.1	8.0	10.1	1.41	41.2	41.0	5.8	12.0	26.5	92.5
	$PF_{2.5}:L_{1.5}$	22.1	7.5	6.0	11.3	1.48	33.9	51.0	6.7	8.4	24.0	92.0
	$PF_{2.5}:L_{2.0}$	20.2	6.0	4.8	12.0	1.52	29.7	59.6	7.5	3.2	22.5	89.8
5	$PF_{3.0}:L_0$	40.6	26.7	25.5	0	0.85	65.6	0	2.1	32.3	40.6	100.0
	$PF_{3.0}:L_{0.5}$	27.0	14.1	13.5	7.1	1.25	52.4	26.3	4.6	16.7	29.5	91.4
	$PF_{3.0}:L_{1.0}$	24.1	9.6	9.2	9.5	1.40	39.9	39.5	5.8	14.8	25.1	96.0
	$PF_{3.0}:L_{1.5}$	22.4	7.3	7.0	10.9	1.46	32.5	48.6	6.5	12.4	23.0	97.1
	$PF_{3.0}:L_{2.0}$	21.5	5.8	5.6	11.7	1.51	27.0	54.5	7.0	11.5	21.6	99.5

(1) (Weight of cured resin/Weight of  $PF:L$  resin)  $\times 100$

(2) Weight percentage of chemicals used in preparation of  $PF:L$  resin

(3) Composition of the cured resin at 140°C

These values were calculated as follows

\* (Each value of column(2)/ $H$ )  $\times 100$

\*\* 100—total value of phenol, lignin and NaOH in column(3)

(4) (The total of solid matter of  $PF$  resin and  $L$  solution by heating/ $PF:L$  resin)  $\times 100$

Table 8-2 Composition of resin

Group	Resin	(1) $H$ (%)	(2)				(3)			
			phenol (%)	form- aldehyde (%)	lignin (%)	NaOH (%)	phenol* (%)	lignin* (%)	NaOH* (%)	$f_a^{**}$ (%)
1	A <sub>1</sub>	58.2	52.2	16.7	0	0.56	89.8	0	1.0	9.2
	B <sub>1</sub>	36.6	22.5	9.6	7.5	1.18	61.5	20.5	3.2	14.8
	C <sub>1</sub>	27.8	10.5	6.7	10.6	1.37	37.8	37.9	5.1	19.2
	D <sub>1</sub>	26.2	4.1	5.2	12.2	1.50	15.5	46.5	5.9	32.1
2	A <sub>2</sub>	48.9	35.3	22.5	0	0.75	72.2	0	1.5	26.7
	B <sub>2</sub>	38.8	17.7	15.0	5.9	1.18	45.5	15.2	3.0	36.3
	C <sub>2</sub>	29.1	8.8	11.3	8.8	1.13	30.3	30.4	4.9	34.6
	D <sub>2</sub>	20.5	3.5	9.0	10.6	1.50	17.2	51.7	7.3	23.8
2'	A <sub>2</sub> '									
	B <sub>2</sub> '	36.3	17.7	15.0	5.9	1.18	48.7	16.2	3.3	31.8
	C <sub>2</sub> '	28.1	8.8	11.3	8.8	1.37	29.9	29.9	4.9	35.3
	D <sub>2</sub> '	20.3	3.5	9.0	10.6	1.50	17.4	53.1	7.4	22.1
2''	A <sub>2</sub> ''	48.9	35.3	22.5	0	0.75	72.2	0	1.5	26.7
	B <sub>2</sub> ''	35.3	17.7	15.0	5.9	1.18	50.0	16.6	3.3	30.1
	C <sub>2</sub> ''	26.9	8.8	11.3	8.8	1.37	32.8	32.9	5.1	29.2
	D <sub>2</sub> ''	19.9	3.5	9.0	10.6	1.50	17.8	53.2	7.5	21.5
3	A <sub>3</sub>	40.7	26.7	25.5	0	0.85	65.7	0	2.1	32.2
	B <sub>3</sub>	32.7	14.5	18.5	4.8	1.17	44.5	14.8	3.6	37.1
	C <sub>3</sub>	23.4	7.6	14.6	7.6	1.34	32.5	32.5	5.7	29.3
	D <sub>3</sub>	17.4	3.1	12.0	9.4	1.46	18.0	53.9	8.4	19.7

Ref. table 4 and table 8-1

Table 8-3 Composition of resin

Resin	(1) $H$ (%)	(2)				(3)			
		phenol (%)	form- aldehyde (%)	lignin (%)	NaOH (%)	phenol* (%)	lignin* (%)	NaOH* (%)	$f_a^{**}$ (%)
PF <sub>1.0</sub> -L <sub>1</sub>	24.0	11.7	3.7	11.7	1.5	48.5	48.5	6.3	0
PF <sub>1.5</sub> -L <sub>1</sub>	24.7	11.1	5.3	11.1	1.4	45.0	45.0	5.7	4.3
PF <sub>2.0</sub> -L <sub>1</sub>	25.3	10.5	6.7	10.5	1.4	41.5	41.5	5.5	11.5
PF <sub>2.5</sub> -L <sub>1</sub>	25.4	10.1	8.0	10.1	1.4	36.8	39.8	5.5	14.9
PL <sub>1</sub> -F <sub>1.0</sub>	23.4					49.8	49.8	6.4	-6.0
PL <sub>1</sub> -F <sub>1.5</sub>	24.4	"	"	"	"	45.5	45.5	5.7	3.3
PL <sub>1</sub> -F <sub>2.0</sub>	24.9	"	"	"	"	42.1	42.1	5.6	12.2
PL <sub>1</sub> -F <sub>2.5</sub>	25.7	"	"	"	"	39.4	39.4	5.4	15.8
L <sub>1</sub> F <sub>1.0</sub> -P	22.9					50.9	50.9	6.5	-8.3
L <sub>1</sub> F <sub>1.5</sub> -P	23.4	"	"	"	"	47.5	47.5	6.0	-1.0
L <sub>1</sub> F <sub>2.0</sub> -P	24.2	"	"	"	"	43.5	43.5	5.8	7.2
L <sub>1</sub> F <sub>2.5</sub> -P	24.1	"	"	"	"	42.0	42.0	5.8	10.2

$PL_1F_{1.0}$	23.6					49.4	49.4	6.3	-5.1
$PL_1F_{1.5}$	23.2	"	"	"	"	48.0	48.0	6.0	-2.0
$PL_1F_{2.0}$	25.5					41.2	41.2	5.5	12.1
$PL_1F_{2.5}$	25.5					39.6	39.6	5.5	15.3

Ref. table 5 and table 8-1

えられる。ここで、Table 8-1 に示した  $PF:L$  について、 $PF$  反応液および  $L$  溶液が、それぞれ単独で硬化したときの硬化率で硬化すると仮定すると、混合液  $PF:L$  の硬化率は、(4)欄に示す  $H'$  となるはずである。

$$H' = \frac{(PF \times H + L \times 16.4)}{PF:L} (\%)$$

さらに、 $H$  との比  $H/H'$  を計算すると (5) 欄に示すものとなる。これで見ると、 $L$  溶液の増量度が高くなると  $H/H'$  が小さくなっている、つまり、硬化物の収率が悪くなっている。これは、 $PF$  の硬化反応が妨げられていることによると考えられ、さきにも述べたように、 $L$  溶液により  $PF$  反応液中の  $F$  が消費されることと、 $L$  分子の存在により、 $PF$  間の結合が行なわれにくくなっていることに起因すると考えられる。とはいえ、 $H/H'$  は、ほぼ90%以上であり、 $PF$  は  $L$  の共存下でも充分硬化していると考えられる。Table 8-2 のグループ2および Table 8-3 から、反応順序の相違による  $H$  の差をみると、著しい差は認められない。が、 $PF-L$  がやや大きく、したがって  $f_a$  の値が大きい、つまり硬化が、より完全に行なわれていると考えられ、一方、 $LF-P$  は小さく、したがって  $f_a$  の値も小さい。さきの粘度の項で述べたように、あらかじめ、 $LF$  反応を行なうことは好ましくないと考えられる。 $L$  の樹脂化では、 $L$  または  $LF$  が、 $P$  や  $PF$  と反応することが期待されるのであるが、アルカリ性下で、 $P$ 、 $L$  および  $F$  からなる反応物を作るにあたっては、はじめに  $LF$  反応を行なうと、つづく  $P$  との反応に悪影響を与えるものと思われる。

#### 2-4. 加熱硬化物の抽出試験

もし  $L$  が、 $P$  および  $F$  との反応によつて分子の三次元巨大化を生じておれば、有機溶媒などに不溶となるはずである。しかし、 $PF$  樹脂のような、きわめて密な三次元構造をもつ硬化樹脂は、溶媒の浸透、可溶分の溶出を困難ならしめているであろうから、もともとかなり分子量の大きい  $L$  を溶出することは難しいと考えねばならない。さらにまた、 $L$  のアルカリ溶液を  $140^\circ\text{C}$  で加熱して得た固形分の 80~100 メッシュのものをメタノールで8時間抽出しても、抽出率は80%程度であることから、 $L$  自体が溶解しにくくなっていることも考慮しなくてはならない。したがって、溶出しない  $L$  が、必ずしも  $P$  や  $F$  と反応した  $L$  であるとはできない。逆に、反応していても高分子化するに至っていなければ、溶出してくることも考えられる。また、抽出物量は、 $PF$  樹脂そのものの硬化度とも密接な関係があるから、 $L$  の反応の度合のみを反映しているわけではない。したがって、測定値をそのまま未反応リグニンを示すものとして論ずることはできないが、抽出物量で各硬化物の反応の傾向、特に硬化度を知ることが可能と考えられる。各硬化物の抽出率を Table 9-1, 9-2, 9-3 に示す。熱水抽出率がかなり大きい、このことは後述の耐水接着力の低下の一因と考えられる。なお、テトラヒドロフランによる抽出も行なつたが抽出後フラスコ中の大部分のテトラヒドロフランを回収して、恒

温器中で 105°C に乾燥したが、粘ちような液状物を残し、さらに 140°C で乾燥しても、なお粘ちような液状物が残った。また、抽出残渣を 105°C で乾燥したが、明きらかに抽出物が存在（溶剤の着色）するにもかかわらず、抽出前後の試料重は、ほぼ等しく、抽出率は、ゼロパーセントとなつた。

Table 9-1 に示す  $PF:L$  では、 $PF_{2.0}$  あたりのものが抽出率が小さく、 $L$  増量に適するであろうことを推測させる。Table 9-2 に示す  $PF-L$  についてみると、 $L/P$  が同一のとき、 $PF$  反応の段階で  $F/P$  の大きいものほど抽出率が大きい傾向がある。 $A_1$  が  $B_1$  よりも抽出率が大きくなっているが、これは、 $A_1$  では  $F/P$  が 1 であるため、アルカリ触媒下ではあつても、

Table 9-1 Soluble matter of the cured resin and bonding strength as wood adhesive

Group $PF:L$		Soluble matter in			Bonding strength				
		hot water (%)	methanol (%)	acetone (%)	Dry strength			Wet strength*	
					$f^{**}$ (kg/cm <sup>2</sup> ) min. av. max.	Wood failure (%) min. av. max.	$f^{**}$ (kg/cm <sup>2</sup> ) min. av. max.	Wood failure (%) min. av. max.	
1	$PF_{1.0}:L_0$	6.1	5.0	—	70~ 88~ 90	55~ 60~ 70	0~ 6~15	0~ 30~ 40	
	$PF_{1.0}:L_{0.5}$	6.4	5.6	—	76~ 91~ 98	30~ 40~ 60	25~27~29	0~ 0~ 5	
	$PF_{1.0}:L_{1.0}$	9.3	11.6	—	68~ 80~ 91	0~ 10~ 30	16~22~31	0~ 0~ 0	
	$PF_{1.0}:L_{1.5}$	15.7	17.0	—	60~ 61~ 65	20~ 20~ 30	18~21~27	0~ 5~ 10	
	$PF_{1.0}:L_{2.0}$	16.6	18.1	—	55~ 56~ 63	10~ 15~ 15	15~18~29	0~ 0~ 0	
2	$PF_{1.5}:L_0$	2.1	2.0	0.3	75~ 92~101	50~ 50~ 60	18~26~28	5~ 10~ 10	
	$PF_{1.5}:L_{0.5}$	2.3	2.3	0.5	80~ 88~ 90	10~ 25~ 50	32~38~40	5~ 10~ 20	
	$PF_{1.5}:L_{1.0}$	4.7	2.9	0.9	72~ 89~ 92	0~ 10~ 15	24~32~35	0~ 0~ 0	
	$PF_{1.5}:L_{1.5}$	5.9	3.9	1.4	65~ 78~ 85	0~ 25~100	42~42~43	5~ 30~100	
	$PF_{1.5}:L_{2.0}$	6.9	4.8	1.7	62~ 70~ 73	10~ 30~ 50	31~37~40	0~ 10~ 15	
3	$PF_{2.0}:L_0$	2.0	1.8	0.3	88~ 90~ 96	60~ 80~ 90	34~36~42	5~ 10~ 10	
	$PF_{2.0}:L_{0.5}$	2.3	2.2	0.5	81~ 95~105	15~ 30~ 40	33~35~37	20~ 25~ 25	
	$PF_{2.0}:L_{1.0}$	4.5	3.8	0.8	86~ 88~ 89	30~ 40~ 40	42~43~43	5~ 10~ 10	
	$PF_{2.0}:L_{1.5}$	6.2	4.1	1.5	57~ 80~ 89	45~ 45~ 50	36~38~41	5~ 25~ 30	
	$PF_{2.0}:L_{2.0}$	6.8	4.7	1.6	45~ 58~ 64	0~ 30~100	25~29~40	0~ 0~ 10	
4	$PF_{2.5}:L_0$	2.2	2.0	—	92~102~106	100~100~100	44~45~47	50~ 70~100	
	$PF_{2.5}:L_{0.5}$	2.4	2.4	—	92~ 99~117	100~100~100	28~42~48	100~100~100	
	$PF_{2.5}:L_{1.0}$	4.8	3.9	—	94~102~115	60~ 90~100	39~40~41	0~ 30~ 50	
	$PF_{2.5}:L_{1.5}$	6.7	4.5	—	95~ 98~108	70~ 80~100	40~40~41	15~ 20~ 20	
	$PF_{2.5}:L_{3.0}$	7.1	5.3	—	79~ 80~ 80	75~ 80~ 80	39~40~42	80~ 80~ 90	
5	$PF_{3.0}:L_0$	7.7	7.0	—	75~ 86~103	0~ 30~ 85	26~31~46	20~ 30~ 35	
	$PF_{3.0}:L_{0.5}$	8.9	7.7	—	65~ 88~ 93	5~ 10~ 10	32~36~42	0~ 20~ 85	
	$PF_{3.0}:L_{1.0}$	8.6	7.2	—	65~ 82~ 88	40~ 60~ 65	25~41~46	10~ 20~ 35	
	$PF_{3.0}:L_{1.5}$	9.6	6.8	—	47~ 83~ 92	5~ 40~ 60	35~37~44	0~ 30~ 40	
	$PF_{3.0}:L_{2.0}$	9.7	7.7	—	65~ 69~ 85	10~ 25~ 40	28~30~31	10~ 20~ 70	

\* After soaking in boiling water for 3 hrs

\*\* By tension shear test

Table 9-2 Soluble matter of the cured resin and bonding strength as wood adhesive

Group	Resin	Soluble matter in		Bonding strength	
		hot water (%)	methanol (%)	Dry strength	
				$f$ (kg/cm <sup>2</sup> ) min. av. max.	Wood failure (%) min. av. max.
1	A <sub>1</sub>	6.1	8.7	69~ 85~ 91	55~ 60~ 70
	B <sub>1</sub>	3.6	2.4	85~ 89~ 94	50~ 60~ 80
	C <sub>1</sub>	5.4	4.3	85~105~108	40~ 70~ 85
	D <sub>1</sub>	9.9	7.3	56~ 64~ 71	50~ 65~ 70
2	A <sub>2</sub>	2.1	1.8	72~ 88~ 99	60~ 80~ 90
	B <sub>2</sub>	5.4	4.8	103~109~119	60~ 70~100
	C <sub>2</sub>	10.6	8.2	89~102~109	20~ 40~ 60
	D <sub>2</sub>	13.7	12.1	41~ 48~ 57	0~ 5~ 10
2'	A <sub>2</sub> '				
	B <sub>2</sub> '	7.4	4.2	84~102~106	10~ 40~ 60
	C <sub>2</sub> '	10.9	7.1	80~ 99~135	0~ 30~ 60
	D <sub>2</sub> '	13.4	10.6	42~ 46~ 53	0~ 30~ 40
2''	A <sub>2</sub> ''	2.1	1.8	72~ 88~ 99	60~ 80~ 90
	B <sub>2</sub> ''	6.8	5.6	85~ 91~ 93	25~ 40~ 50
	C <sub>2</sub> ''	12.6	9.0	67~ 94~124	20~ 35~ 60
	D <sub>2</sub> ''	14.9	11.0	31~ 40~ 54	0~ 30~ 60
3	A <sub>3</sub>	7.7	7.0	76~ 85~102	40~ 75~ 90
	B <sub>3</sub>	10.1	7.4	87~100~110	10~ 20~ 40
	C <sub>3</sub>	14.1	11.5	74~ 83~ 88	10~ 25~ 30
	D <sub>3</sub>	19.6	15.0	29~ 42~ 45	15~ 20~ 35

Table 9-3 Soluble matter of the cured resin and bonding strength as wood adhesive

Resin	Soluble matter in methanol (%)	Bonding strength			
		Dry strength		Wet strength	
		$f$ (kg/cm <sup>2</sup> ) min. av. max.	Wood failure (%) min. av. max.	$f$ (kg/cm) min. av. max.	Wood failure (%) min. av. max.
PF <sub>1.0</sub> -L <sub>1</sub>	0.3	98~ 98~100	20~ 40~ 80	36~ 39~ 40	0~ 0~ 58
PF <sub>1.5</sub> -L <sub>1</sub>	0.5	104~105~108	100~100~100	38~ 39~ 40	0~ 85~ 90
PF <sub>2.0</sub> -L <sub>1</sub>	0.4	116~120~121	50~ 80~100	52~ 56~ 61	10~ 25~ 30
PF <sub>2.5</sub> -L <sub>1</sub>	2.4	96~103~111	15~ 20~ 30	43~ 49~ 54	0~ 5~ 10
PL <sub>1</sub> -F <sub>1.0</sub>	4.8	77~ 81~ 83	30~ 50~ 60	43~ 50~ 54	5~ 10~ 20
PL <sub>1</sub> -F <sub>1.5</sub>	1.2	104~111~116	20~ 25~ 30	46~ 47~ 48	0~ 5~ 15
PL <sub>1</sub> -F <sub>2.0</sub>	0.8	81~102~115	35~ 40~ 50	40~ 44~ 51	0~ 5~ 10
PL <sub>1</sub> -F <sub>2.5</sub>	3.3	78~ 83~ 96	15~ 20~ 25	38~ 38~ 39	20~ 25~ 30

$L_1F_{1.0}-P$	4.5	92~ 93~ 95	20~ 40~ 50	36~ 37~ 37	0~ 10~ 30
$L_1F_{1.5}-P$	4.1	96~ 98~102	50~ 55~ 60	42~ 42~ 42	0~ 0~ 5
$L_1F_{2.0}-P$	5.1	96~101~103	20~ 45~ 80	35~ 36~ 38	0~ 5~ 10
$L_1F_{2.5}-P$	4.2	88~ 95~103	50~ 60~ 90	40~ 41~ 41	20~ 25~ 30
$PL_1F_{1.0}$	0.6	91~ 94~ 96	350~ 60~ 70	29~ 29~ 29	20~ 20~ 20
$PL_1F_{1.5}$	1.0	75~ 81~ 85	80~ 85~100	27~ 27~ 28	10~ 15~ 30
$PL_1F_{2.0}$	0.6	93~ 95~ 99	40~ 55~ 80	26~ 27~ 28	5~ 10~ 10
$PL_1F_{2.5}$	1.8	91~ 96~ 10	10~ 60~100	25~ 25~ 26	5~ 5~ 10

充分に硬化が進まないことによると思われる<sup>9)10)</sup>。また、Table 9-2 のグループ 2 および Table 9-3 から、反応順序の相違による差を見ると、 $PF-L$  がやや小さくて、 $LF-P$  が大きい。前述のように、溶出しなかつた  $L$  が反応により不溶化しているとは断言できないが、Table 9 に示されるように、 $L$  の大部分が、メタノールでは溶出されない状態で樹脂中に入っていることがわかる。

## 2-5. 接着力試験

Table 9-1, 9-2, 9-3 に抽出試験の結果と並べて接着力試験の結果を示す。

まず、 $PF:L$  (Table 9-1) についてみると、湿潤接着力は、常態接着力の  $1/2 \sim 1/3$  に低下しているが、 $L$  溶液で増量しても、さほど接着力は低下しておらず、 $L/P$  が 1 あたりまでは、ほぼ一定である。このことは、 $L$  が  $PF$  と反応していないとしても、 $PF$  が多量の  $L$  の共存下でも充分に硬化しており、 $L$  の増量剤としての適性を示すものである。なお、このばあいの  $PF$  は、本実験におけるような条件下では、 $F/P$  (モル比) が 2.5 あたりのものが良好と思われる。抽出試験の結果では、 $F/P$  (モル比) が 2.0 あたりのものが良い結果を示しているが、この接着力は必ずしも良くない。これは、接着剤として濃度を調整するさいの  $F$  の損失が影響しているものと考えられる。

木破率は、ばらつきが大きい。概して、 $L$  の増加で減少している。 $PF_{2.5}$  が高い値を示しており、接着力の結果に一致する。次に、 $PF-L$  (Table 9-2) について、 $F$  の影響をみると、 $PF$  段階で  $F/P$  が大きいものは好ましくなく、これは、先述の抽出試験の結果と一致する。また、Table 9-2 のグループ 2 および Table 9-3 から反応順序のちがいによる差をみると、 $PF-L$  が最も良く、 $LF-P$  が悪い。先の加熱硬化物収量、抽出試験の項でも見られたように、ここでも  $LF$  反応を先に行なうことは好ましくないことがわかる。

一般に、接着力試験の結果は、接着剤の粘度、濃度、塗布条件および圧縮条件等の多くの因子に影響され、その性能の判定は難しいが、ここでは、抽出試験の結果と接着試験の結果とが、ほぼ一致した傾向を示しており、加熱硬化物の抽出試験は接着力の傾向を示す 1 つの指標とならうことを示している。

## 要 約

フェノール ( $P$ )、ホルマリン ( $F$ ) およびリグニン ( $L$ ) からなる数種の反応液を調製し、これら反応液の加熱硬化物の収率から、その硬化度を推測し、また加熱硬化物の抽出試験ならびに反応液の接着力試験の結果から、反応物の性状を検討して次のような結果を得た。



1. 加熱硬化物の収量および抽出試験の結果から、 $P$  および  $F$  は、かなり多量の  $L$  の共存下でも、加熱により充分に硬化が進んでいることが知られる。
2.  $L$  溶液を  $PF$  樹脂の増量剤として用いるときは、 $PF$  樹脂の合成のさい、 $F/P$  のモル比が、2~2.5 のものが耐溶剤性、接着力ともに良好であり、接着力は  $L/P$  が1あたりまで、ほぼ一定である。
3.  $P$ 、 $L$  および  $F$  の反応順序を変えて作った反応液の中、 $PF$  反応をさきに行なつたものが、収率がやや大、抽出率小、接着力が大である。また、反応液の保存性（主として粘度）から考えても、 $PF$  反応を先に行なつたものが良好であると思われる。
4. 抽出試験の結果からみて、 $L$  は、硬化物中において、相当な量が有機溶媒に不溶の状態となっており、単に混在するのみではなく、かなり反応しているものと推測される。
5. 抽出試験の結果と接着力試験の結果とは、ほぼ一致した傾向を示し、前者は樹脂の硬化度を示すと同時に接着力の指標となると考えられる。

### Summary

Several kinds of phenol-lignin-formaldehyde resins were prepared from thioglignin under various conditions, and were investigated about viscosity and quantity of precipitate with sulfuric acid.

Besides, quantity of solid matter by heating, solvent resistance of the solid matter and bonding strength as wood adhesive were determined about the above resins.

Following results were obtained ;

- (1) Under the existence of larger quantity of thioglignin, phenol and formaldehyde ~~was still~~ reacted well, and the products cured enough during heating.
- (2) When lignin was used as extender of phenol-formaldehyde resin ( $PF$  resin), the resin synthesized with the rate of phenol 1 mol to formaldehyde 2.0~2.5 mol showed better solvent resistance and bonding strength as wood adhesive. The bonding strength of the  $PF$  resin extended by thioglignin was almost the same as  $PF$  resin up to weight ratio 1/1 of phenol to thioglignin.
- (3) When phenol, lignin and formaldehyde reacted with several different procedures,  $PF-L$  resin (phenol and formaldehyde reacted first, and subsequently lignin reacted with the phenol-formaldehyde) showed fairly better results in not only preservability and yield of cured resin but also solvent resistance and bonding strength.
- (4) About the yields of extractives from the resins, it was thought that thioglignin considerably reacted with phenol and formaldehyde, though all quantity of unextracted lignin can not be regarded as reacted lignin.
- (5) Each kind of resin showed the similar tendency in solvent resistance and bonding strength, therefore, the former was also regarded as good index of bonding strength.

文 献

- 1) SCHULERUD, C. E. and J. B. DOUGHTY, Tappi, **11**, 823 (1961).
- 2) BRAUNS, F. E. and D. A. BRAUNS, The Chemistry of Lignin, Acad. Press, N. Y., 477 (1960).
- 3) 石川久雄, 愛媛大学農学部紀要, **4**, No. 1, 19 (1958).
- 4) 八浜義和, 上代 昌, 工・化, **52**, 306 (1949)
- 5) 三川 礼, 軒原栄三, 佐藤孝一郎, 工・化, **53**, 94 (1950), **53**, 134 (1950).
- 6) 小林晃夫, 葉賀忠昭, 佐藤孝一郎, 第10回リグニン討論会要旨集, 12 (1965).
- 7) 小林晃夫, 葉賀忠昭, 佐藤孝一郎, 第11回リグニン討論会要旨集, 123 (1966).
- 8) 広瀬正尚, 第10回リグニン討論会要旨集, 7 (1965).
- 9) 村山新一, フェノール樹脂, 日刊工業新聞社, 23 (1962).
- 10) 中野専次, 佐藤栄男, イオン交換樹脂, フェノール樹脂, 誠分堂新光社, 199 (1963).